ФИЗИКА

2020

УДК 620.22:620.186

DOI: 10.17223/00213411/63/7/108

Г.В. ШЛЯХОВА, А.В. БОЧКАРЕВА

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ В МЕТАЛЛОГРАФИИ *

Приведены результаты исследования микро- и наноструктуры нержавеющей стали 30Х13 на атомносиловом микроскопе (ACM). На основе изображений, полученных методами ACM, проводится идентификация фазового состава стали с результатами электронной и оптической микроскопии. Определены размеры зерна, карбидных включений, приводятся их структурные характеристики.

Ключевые слова: сталь, микроструктура, граница зерна, мартенсит, карбиды.

Введение

Главной задачей материаловедческих исследований является установление причинных связей между свойствами и структурой металлов и сплавов, их изменение в зависимости от внешнего воздействия и создание оптимального состава для получения структур с заданными свойствами. В настоящее время для диагностики и оценки свойств металлов используется широкий спектр современных методов неразрушающего контроля, лабораторных испытаний и исследования контрольных образцов. Многие стандарты и методики исследования были разработаны несколько десятилетий назад [1].

В значительной степени это относится к световой микроскопии, когда со времен основоположника металлографии Д.К. Чернова использовался микроскопический анализ в металловедении [2]. Основная информация о структуре металлов и сплавов получена в результате изучения увеличенных оптических изображений металлографических шлифов [3]. В последнее время световая микроскопия дополнена растровой и трансмиссионной электронной микроскопией и используется в сочетании с фазовым контрастом, микроинтерференцией, микроскопией ближнего поля и др. [4–7], существенно расширившими ее аналитические возможности. Используя совокупность методов и методик, металловеды получили возможность точного анализа химического состава и структуры основных и вторичных фаз в сплавах, а также проведения исследований деформационной микрои субмикроструктуры материалов [8].

Но все эти методы имеют недостатки. Так, например, в оптической микроскопии вследствие существования дифракционного предела не разрешаются элементы структуры с размером порядка длины волны применяемого света и менее, что составляет обычно ~ 1 мкм. Электронная микроскопия имеет лучшее пространственное разрешение, но для нее характерна высокая трудоемкость приготовления образцов (тонких фольг), необходимых для проведения исследований. К тому же оптическая (ОМ) и электронная микроскопия обеспечивают получение только двумерных (2D) изображений поверхности шлифа или тонкой фольги. Методики перехода к объемному изображению в металлографии являются косвенными и не всегда могут удовлетворить запросы исследователей. По этой причине в материаловедении ощущается недостаток методик, допускающих количественную интерпретацию результатов.

В настоящее время современная металлография существенно пополнилась новыми методами исследований, связанными с использованием принципиально новых способов неоптического построения изображения поверхности, в частности зондовой микроскопией [9, 10]. Сегодня в большинстве случаев в таких областях, как материаловедение, физика поверхности и тонкопленочных технологий, практически ни одно исследование не обходится без применения методов сканирующей зондовой микроскопии, создания структур с нанометровыми масштабами [11, 12].

Принцип механического сканирования нашел применение в методе атомно-силовой микроскопии (ACM), которая позволяет анализировать на атомном уровне структуру самых разных твердых материалов: стекла, керамики, пластиков, металлов, полупроводников и т.д. – и дает воз-

^{*} Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект III.23.1.2.

можность визуализировать поверхность образцов в трех координатах. Поэтому АСМ идеально подходит для исследования тонкой структуры поверхности образцов [13–16].

В работе приводятся результаты сопоставления различных методов и методик, традиционно применяемых для металлографического анализа металлов и сплавов и с использованием ACM для исследований влияния разных видов термической обработки на микро- и наноструктуру жаропрочной высоколегированной нержавеющей стали.

Объект и методика исследований

В качестве материала для исследований структуры использована хромистая нержавеющая сталь мартенситного класса 30Х13, предназначенная для изготовления труб. Химический состав стали представлен в таблице.

С	Cr	Si	Mn	Ni	S	Р	Ti	Cu
0.26-0.35	12–14	До 0.8	До 0.8	До 0.6	До 0.025	До 0.03	До 0.2	До 0.3

Химический состав исследованной стали 30Х13 (мас. %)

Образцы для металлографических исследований кубической формы с ребром 10 мм подготавливались на шлифовальной бумаге с понижением размера абразивного зерна. На заключительной стадии производили полировку алмазной пастой ACM 1/0. В результате подготовленная поверхность шлифа имела шероховатость, не превышающую 15 нм. Микроструктура стали выявлялась химическим травлением реактивом Крупа (1 часть HCl на три части HNO₃) [17].

Определение структурных составляющих стали проводили параллельно с помощью оптического микроскопа Neophot-21 и атомно-силового микроскопа Solver PH47-PRO [18]. Программное обеспечение прибора Solver PH47-PRO, его конструкция, а также тип применяемого кантилевера позволяют использовать разные режимы атомно-силового анализа поверхности твердых тел и наблюдать особенности структуры на изучаемых поверхностях.

Дополнительно морфологию и структуру поверхности исследуемого образца анализировали на растровом электронном микроскопе «Hitachi TM-1000» с увеличением до 10 000 раз. Детектором TM1000 EDS определяли химический состав исследуемой области.

Результаты исследований

Металлографические исследования, как правило, применяют с целью контроля качества материалов, а также брака, связанного с технологией изготовления, как на этапе входного контроля, так и на выходе. Применение ACM повышает качество и достоверность металлографических исследований. Так, например, он позволяет проводить анализ структуры сталей с целью идентификации их фазового состава, оценки среднего размера зерна, определения размеров перлитных колоний и включений карбидного типа.

На рис. 1 показана микроструктура отожженной стали 30Х13, полученная на оптическом (*a*), растровом электронном (δ) и атомно-силовом (*в*, *г*) микроскопах. Твердость после отжига составила ~ 208 HV. На фотографиях хорошо видно, что сталь в состоянии поставки имеет зернистую структуру, состоящую из ферритной матрицы и зернистого перлита с крупными и мелкими частицами карбида (Cr, Fe)₂₃C₆ [19]. Наблюдается чередование крупнозернистого и мелкозернистого феррита. В крупных ферритных зернах карбиды встречаются обычно вблизи или по границам зерен. Зерна феррита имеют полиэдрическую форму, их средний размер составил ~ 7 мкм.

Исследования растровой электронной микроскопией (РЭМ) (рис. 1, б) показали большие зерна феррита, содержащие мелкие карбидные выделения. Крупные карбиды расположены по границам зерен. Отмечается небольшое количество карбидов внутри мелких зерен феррита. Очень мелкие выделения наблюдаются внутри крупных зерен. Встречаются также пластинчатые карбиды. Карбиды хрома в основном имеют форму сферических частиц со средним размером 1–3 мкм.

Результаты исследования структуры на ACM представлены на рис. 1, *в*, *г*. Для получения скан-изображений использовался контактный метод, при осуществлении которого острие зонда микроскопа при сканировании контактирует с поверхностью в нижней части размаха колебаний. Электрический сигнал, соответствующий изгибу кантилевера (упругой балки, измеряющей деформацию) и зависящий от силы взаимодействия зонда микроскопа с поверхностью образца, ис-

пользуется в системе обратной связи прибора для отображения рельефа поверхности, в результате чего мы получаем топографию поверхности исследуемой области.



Рис. 1. Микроструктура стали 30Х13 после отжига: a – оптическая металлография, максимальное разрешение микроскопа; δ – РЭМ; e – АСМ, скан-изображение области 14×14 мкм; e – АСМ, 3D-скан-изображение области 5×5 мкм

ACM-изображение позволяет фиксировать очень мелкие размеры как зерен, так и карбидов, поэтому их средний размер может несколько отличаться от оптических исследований, но такой результат, по нашему мнению, можно считать более достоверным (рис. 1, *в*, *г*).

Определение элементного микроанализа стали в исходном состоянии (область сканирования на рис. 1, δ) показало присутствие элементов Fe, Cr, область сканирования приведена на рис. 2.





Химический состав определялся путем измерения энергии рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца. Программное обеспечение спектрометра позволяет идентифицировать пики и предоставить качественную и количественную информацию о составе образца. Наряду с карбидами хрома на поверхности стали наблюдали карбиды типа нитрид титана, представляющие собой соединение титана и азота состава TiN_x [20]. В металлургии это соединение встречается в виде относительно крупных (единицы и десятки микрометров) неметаллических включений в сталях, легированных титаном. Такие включения на поверхности шлифа выделяются золотистым цветом (рис. 3, *a*), имеют, как правило, форму квадратов и прямоугольников, их легко идентифицировать методом металлографического анализа.



Рис. 3. Карбид титана TiN_x: *a* – OM; *б*, *в*, *г* – РЭМ, область сканирования карбида титана, его рентгеновский микроанализ (*в*) и элементный анализ (*г*); *д*, *е* – АСМ, 3D-скан карбида и его профилограмма по оси *OX*

На рис. 3, δ показана область сканирования такой частицы и приведен ее химический состав (рис. 3, ϵ), определенный путем измерения энергии рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца (рис. 3, ϵ). Количественные оценки размеров карбида титана в методе ACM получали по данным профилограмм по выбранному сечению с использованием соответствующих вычислительных программ. Примеры количественных оценок приведены на рис. 3, ∂ , e. Видно, что карбид титана хорошо определяется по скан-изобра-

жениям и по профилограмме, построенной метом секущих по оси *OX*, где на фоне низкоамплитудного рельефа наблюдается резкий скачок по оси *OZ* шириной ~ 5 мкм и высотой ~ 600 нм.

Совершенно иную структуру имеет та же сталь после закалки (нагрев до 1050 °C, 2 ч, охлаждение на воздухе). Твердость после закалки увеличилась и составила примерно 534 HV. Результаты металлографических исследований представлены на рис. 4.





Рис. 4. Микроструктура стали 30Х13 после закалки: $a - OM; \ \delta - PЭM; \ \epsilon, \ c, \ \partial - ACM: 2D$ -скан (ϵ) и 3D-скан-изображения (c) области 22×22 мкм; $\partial - 2D$ -скан карбида (CrFe)₂₃C₆, поле сканирования 9×9 мкм

В результате такого температурного режима образуется структура, состоящая из мартенсита, небольшого количества карбидов и остаточного аустенита (рис. 4, *a*). Анализ полученных сканизображений показывает, что матрица представляет собой мартенсит, в основном игольчатый, но могут встречаться отдельные кристаллы в виде пластин неправильной формы. Ширина таких пластин, измеренная в поперечном направлении, составила от 100 нм до 3 мкм (рис. 4, *в*, *д*).

Если на ОМ и РЭМ структура слабо просматривается (рис. 4, a, δ), то на скан-изображениях, полученных на ACM, такая структура имеет ярко выраженный характер (рис. 4, e-d). Причем на

3D-изображении игольчатое строение поверхности протравленного шлифа выявляется достаточно четко (рис. 4, *в*, *г*). Нерастворенные карбиды хрома имеют, в основном, форму глобул, максимальный размер которых составил до 500 нм (рис. 4, *д*). Наряду с крупными частицами карбидов хрома, наблюдаются также очень мелкие частицы, имеющие вытянутую форму. Следует заметить, что такие мелкие выделения не могут быть выявлены ОМ.

Таким образом, ACM позволяет сделать качественные выводы о микроструктуре стали, не только совпадающие с данными OM и PЭM, но и превосходящие последние по детализации структурных характеристик. На рис. 5 представлены изображения структуры стали после отпуска (нагрев до 600 °C, 3 ч, охлаждение с печью). При таком отпуске происходит распад мартенсита на феррито-карбидную смесь и выделение карбидов типа $Me_{23}C_6$ (рис. 5, *a*). Структура стали становится гетерогенной, ферритная матрица обедняется хромом, в результате чего образуется сорбит отпуска (рис. 5, δ). При такой температуре отпуска происходит заметное укрупнение карбидных частиц в ферритной матрице (рис. 5, *в*, *г*). Форма частиц – правильная, округлая или слегка вытянутая, а размер в поперечном направлении не превышал 1 мкм. Твердость после отпуска при 600 °C составила 246 HV.



Рис. 5. Микроструктура стали 30X13 после отпуска: a - OM; $\delta - POM$; ϵ , z - ACM: 2D-скан (ϵ) области 25×25 мкм и 3D-скан (ϵ) области 2.5×2.5 мкм

Заключение

Применение в материаловедении совокупности различных методов и методик позволяет в целом получить более качественную и количественную информацию о структуре сталей, сопоставимой с требованиями стандартов, разработанных для оптической микроскопии. По сравнению с оптической микроскопией ACM позволяет существенно расширить диапазон «невидимого» разрешения, исследовать структуру материала как на микро-, так и на наноуровнях. Очевидно, что использование ACM при металлографическом анализе металлов и сплавов, а также при исследовании структуры композиционных материалов [13–15] существенно расширяет возможности оценки материалов. Показано, что применение атомной силовой микроскопии в металловедении оптимально в сочетании с традиционными методами металлографии и растровой электронной микроскопией при исследовании структур различных сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Добротворский А.М., Масликова Е.И., Шевякова Е.П. и др. // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 24–30.
- 2. Чернов Д.К. Наука о металлах. М.: Металлургиздат, 1950. 564 с.
- 3. Кнехтель Х.Э., Киндл У.Ф., Маккол Дж.Л. и др. // Приборы и методы физического металловедения / под ред. Ф. Вейнберга. – М.: Мир, 1973. – Т. 1. – С. 203–276.
- 4. Экснер Г.Е. // Физическое металловедение / под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. Т. 1. С. 50–111.
- 5. Гриняев К.В., Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н. и др. // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 8. С. 159–165.
- 6. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / под ред. В.И. Петрова. М.: Мир, 1984. Кн. 1 303 с.; Кн. 2 348 с.
- 7. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М.: Наука, 1983. 320 с.
- 8. Салтыков С.Л. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 375 с.
- 9. Биннинг Г., Рорер Г.//УФН. 1988. Т. 154. Вып. 2. С. 261–278.
- 10. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 143 с.
- 11. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
- 12. Головин Ю.И. Основы нанотехнологий. М.: Машиностроение, 2012. 653 с.
- 13. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Шляхова Г.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 52. № 9/2. С. 48–52.
- 14. Сизова О.В., Заикина А.А., Рубцов В.Е. и др. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 6/2. – С. 248–253.
- 15. Зуев Л.Б., Шляхова Г.В., Баранникова С.А. и др.// Металлы. 2015. № 2. С. 83–89.
- Шляхова Г.В., Баранникова С.А., Зуев Л.Б. // Деформация и разрушение материалов. 2019. – № 1. – С. 32–36.
- 17. Беккер М., Клемм Х. Способы металлографического травления: справочник. М.: Металлургия, 1988. 400 с.
- 18. Сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO. Руководство пользователя. М.: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2006. – 341 с.
- 19. Металлография железа. Атлас сталей: в 3-х т. / под ред. Ф.Н. Тавадзе. М.: Металлургия, 1972.
- 20. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. М.: Металлургия, 1976. 560 с.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 12.02.2020.

Шляхова Галина Витальевна, к.т.н., науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: shgv@ispms.tsc.ru; Бочкарева Анна Валентиновна, к.т.н., науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: avb@ispms.tsc.ru.